I

ÜBER ELEKTROLYTISCHE DARSTELLUNG VON PERPHOSPHATEN

II

ÜBER ELEKTROLYTISCHE OXYDATION DES DIMETHYLANILINS

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT BASEL

VON

JAKOB MÜLLER
AUS STEIN A. RH.
(KANTON SCHAFFHAUSEN)

GENOSSENSCHAFTS-BUCHDRUCKEREI BASEL • 1918

I

ÜBER ELEKTROLYTISCHE DARSTELLUNG VON PERPHOSPHATEN

II

ÜBER ELEKTROLYTISCHE OXYDATION DES DIMETHYLANILINS

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER UNIVERSITÄT BASEL

VON

JAKOB MÜLLER

AUS STEIN A. RH.

(KANTON SCHAFFHAUSEN)

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

GENOSSENSCHAFTS-BUCHDRUCKEREI BASEL • 1918

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 1. Juli 1918.

Prof. Dr. Aug. L. Bernoulli
Dekan.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

I.

Ueber elektrolytische Darstellung von Perphosphaten.

1. Einleitung.

J. *Schmidlin* und *Massini*[1] erhielten durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Phosphorpentoxyd, bezw. auf Pyrophosphorsäure zwei Abkömmlinge der Phosphorsäure:

Phosphormonopersäure: H_3PO_5,
analog der Caro'schen Säure: H_2SO_5,
und Perphosphorsäure: $H_4P_2O_8$.

Dabei betonen sie ausdrücklich, dass ihre Versuche, durch Elektrolyse diese Oxydationsprodukte zu gewinnen, keinen Erfolg hatten, auch nicht bei Anwendung von Meta- oder Pyrophosphorsäure.

In der Tat gibt schon C. *Lukow*[2] an, dass Phosphorsäure in verdünnten Lösungen, sowie in verdünnten Lösungen ihrer Salze „keine Zersetzung durch den galvanischen Strom erleide".

J. *D'Ans* und W. *Friedrich*[3] haben auf analogem Wege wie die beiden Ersterwähnten Perphosphorsäure dargestellt und mit den Resultaten von *Schmidlin* und *Massini* Uebereinstimmung gefunden.

Dagegen beobachtete F. *Haber*[4] bei einer originellen Versuchsanordnung durch Elektrolyse von Phosphorsäure mit hochgespanntem Gleichstrom die Bildung einer mit Kaliumjodid augenblicklich reagierenden Persäure, die sich aber als weit unbeständiger erwies als die entsprechende Perschwefelsäure.

Robert *Stocker*[5] gibt in seiner Dissertation eine Zusammenstellung von Oxydationsreaktionen, die einerseits durch Elektro-

[1] B. **43**. 1162 (1910).
[2] Zeitschrift f. anal. Chem. **19**. 12 (1880).
[3] B. **43**. 1880 (1910).
[4] Zeitschrift f. E'chemie **20**. 488 (1914).
[5] Diss. Basel 1914.

lyse, andererseits durch Wasserstoffperoxyd bewirkt werden, und zeigt, dass beide Oxydationsmittel in sehr vielen Fällen dieselben Produkte liefern.

Ich setzte mir nun das Ziel, die Möglichkeit einer Peroxydation der Phosphorsäure auf elektrolytischem Wege nachzuprüfen, und es ist mir in der Tat gelungen, wenigstens *Salze* der Perphosphorsäure, Perphosphate, elektrolytisch darzustellen, womit die Wesensgleichheit der elektrolytischen Oxydation und der Oxydation mit Hydroperoxyd an einem neuen Beispiel belegt wird.

Anmerkung: Die Literatur kennt bereits verschiedene „Perphosphate", die durch Einwirkung von Hydroperoxyd auf Phosphate oder Pyrophosphate entstehen. Vergl. E. *Pinerua Alvarez* C. 1907. I 86; Chem. Werke vorm. Heinr. *Byck* D. R. P. 287588 (C. 1915. II 861); Gesell. für chem. Industrie D. R. P. 293786 (C. 1916 II 530); S. *Askenasi* D. R. P. 296796 (C. 1917. I 610).

Doch scheint es, dass es sich hierbei um *Additionsprodukte* von Hydroperoxyd an Phosphate oder Pyrophosphate handelt.

2. Darstellung von Kaliumperphosphaten.

Ich übergehe die grosse Zahl von Vorversuchen, die zum Ausprobieren der Reaktion erforderlich waren und gebe sofort experimentell brauchbare Vorschriften.

Als Elektrolyt benützte ich eine konzentrierte, zweifach molare Lösung von Dikaliumorthophosphat, K_2HPO_4, durch Auflösen von 272,1 gr Monokaliumorthophosphat (KH_2PO_4) und 112,2 gr Kalilauge in 1000 ccm Wasser; die Lösung enthält 348,5 gr K_2HPO_4 im Liter. Sie verhält sich Lackmus gegenüber schwach alkalisch.

Für die Elektrolysen erhält die Lösung einen Zusatz einer genau abgewogenen Menge von Kaliumchromat zur Verhinderung der Rückreduktion der entstandenen Perphosphate an der Kathode.

Ueber die günstige Wirkung des Chromatzusatzes bei anodischen Oxydationen sind schon verschiedene Hypothesen aufgestellt worden.[1]

[1] Zeitschrift f. E'chemie 5. 469 (1899).
7. 398 (1900).
8. 909 (1902).
John *Laudin*, Schwed. Patent 8820 (1897).

Erich *Müller* nimmt an, dass sich an der Kathode ein feiner Ueberzug von Chromihydroxyd bilde, der, ähnlich wie bei den Elektrolysen von Calciumchloridlösungen der Kalk, als Diaphragma wirkt und die Reduktion verhindert.

Ich verwendete jeweilen auf 25 ccm Elektrolyt 0,0080 gr Kaliumchromat. Da man aber nach Beendigung der Elektrolyse den Gehalt der elektrolysierten Lösung an Oxydationsprodukten der Phosphorsäure jeweils jodometrisch ermittelte, so musste der „Jodwert" des zugesetzten Chromates abgezogen werden. Es entsprechen:

0,0032 gr $K_2CrO_4 = 0{,}5$ ccm 0,1 normal. $Na_2S_2O_3$ Lösung.

Ausserdem enthält die Lösung vor jeder Elektrolyse einen Zusatz von *Kaliumfluorid.*

Der günstige Einfluss von Fluorion auf anodische Oxydationsprozesse ist zuerst von *Skirrow*[1] beobachtet worden. Erich *Müller* hat die Vermutung ausgesprochen, dass die Wirkung in einer Erhöhung des Anodenpotentials bestehe.[2]

Die Wirkung der Fluorionen lässt sich aber auch so verstehen, dass Fluorgas, als besonders wirksames Oxydationsmittel, den sauren Phosphaten den Wasserstoff entreisst. Aus gleicher Ueberlegung liesse sich auch der Vorgang erklären bei der Bildung von Persulfat aus Bisulfat:

$$2\,KHSO_4 + 2F = K_2S_2O_8 + 2HF.$$

Zu den Elektrolysen diente ein Platintiegel als Anode und ein Platin-U-Rohr als Kathode. Der Tiegel wurde von aussen durch eine Kältemischung, die Kathode durch fliessendes Wasser gekühlt. Im Tiegel befindet sich ausserdem ein Thermometer zur Kontrolle der Temperatur; dasselbe ist mit einem Paraffinüberzug vor dem Angriff des Fluorides zu schützen. Endlich ist ein einfacher Rührer, ein unten etwas flachgedrückter Glasstab, notwendig, um die Kältewirkung der Tiegelwand auf den Elektrolyten zu übertragen und die schädliche Erwärmung zu verhindern.

Zur Gehaltsbestimmung muss der Elektrolyt mit mit Schwefelsäure angesäuerter Kaliumjodidlösung versetzt werden; dadurch wird aber Flussäure frei, welche das Glas erheblich angreift. Um dies zu verhindern, stellt man sich vorher einen genügenden Vorrat von innen mit Paraffin überzogenen Erlenmeyerkolben her.

---

[1] Zeitschrift f. anorg. Chem. **33.** 25 (1903).
[2] „ f. E'chemie **10.** 753 (1904).
13. 257 (1907).
M. S. Levi C. 1907 I. 212, 526.

Beim Zusatz von saurer Kaliumjodidlösung erhält man *sofort* eine starke Jodabscheidung, die sogleich titriert wird; sie entspricht der Phosphormonopersäure H_3PO_5. Diese erste Titration muss so rasch als möglich vorgenommen werden, weil man sonst zu hohe Werte erhält, welche zum Teil vom allmählichen Zerfall der Perphosphorsäure herrühren. Die zweite allmähliche Jodabscheidung ist am zweiten Tag beendet; man findet deshalb erst nach Verlauf dieser Zeit die der Perphosphorsäure $H_4P_2O_8$ entsprechenden Werte. Lässt man noch länger stehen, so wird Jod durch den Sauerstoff der Luft ausgeschieden; es lässt sich das an „blinden Versuchen" leicht feststellen. Die Kolben müssen deshalb gut verschlossen und im Dunkeln aufbewahrt werden.

Für die Versuche benützte ich je 25 ccm der Stammlösung, die sowohl vor wie nach der Elektrolyse alkalisch reagierte. Die Zusätze von Kaliumfluorid und Kaliumchromat sind bei jeder Versuchsreihe angegeben, denn es galt zunächst die günstigsten Proportionen dieser Zusätze ausfindig zu machen. Nach jeder Elektrolyse spülte ich den Tiegelinhalt sorgfältig in einen Messkolben von 50 ccm Inhalt, füllte bis zur Marke mit Wasser auf und entnahm von dieser Lösung je 10 ccm zur Titration für die Gehaltsbestimmung. Zu diesem Zwecke wurden die 10 ccm Versuchslösung mit 20 ccm 10%iger Kaliumjodidlösung und mit 30 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure vermischt.

Zur Bestimmung der Stromausbeute war stets ein Kupfercoulombmeter in den Stromkreis eingeschaltet. Es wurden jeweils ca. 60 Ampèreminuten durchgeleitet, und alle Ausbeutezahlen nachher auf genau 60 Ampèreminuten umgerechnet, damit die Werte mit einander vergleichbar sind.

Bei allen Elektrolysen war die Bildung von Ozon deutlich bemerkbar.

3. Qualitative Versuche.

a) Mit ganz verdünnter *Manganosulfatlösung*, von der ich jeweilen 1—3 Tropfen verwendet habe, erzeugt der Elektrolyt eine rötlich-violette Färbung, die aber erst am andern Tag deutlich sichtbar wurde. Diese Rotfärbung rührt von der Bildung von Uebermangansäure her und ist nach J. *Schmidlin* äusserst charakteristisch für H_3PO_5.

b) *Anilinwasser* in saurer Lösung zeigte schwachen Geruch nach Nitrosobenzol; in alkalischer Lösung entstand nach dem

Geruch zu schliessen, eine isonitrilartige Verbindung. Eine mit Anilinwasser versetzte saure Probe nahm während einiger Stunden eine grün-schwarze Färbung an. Anilinschwarz durch $H_4P_2O_8$.

c) Hydroperoxyd war nach keiner Elektrolyse nachzuweisen. Kaliumpermanganat wurde nicht entfärbt.[1]

d) Mit *Silbernitratlösung* entsteht sofort ein schwarzer Niederschlag, dessen Farbe allmählich in hellgelb umschlägt.

Die hier aufgezählten Reaktionen beweisen in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen bei der Titration, dass beide möglichen Oxydationsprodukte. die Salze der Phosphormonopersäure H_3PO_5 und der Perphosphorsäure $H_4P_2O_8$ vorhanden sind.

---

4. Quantitative Versuche.

a) **Einfluss des Kaliumfluoridzusatzes.**

Elektrolyt: 25 ccm 2-fach molar K_2HPO_4 mit 0,0080 gr K_2CrO_4.
Stromstärke: 1 Ampère.
Anodische Stromdichte: 0,03 A/cm².
Temperatur: 5°.
60 Ampère-Minuten entwickeln
0,298 gr Sauerstoff, entsprechend
372,9 ccm 0,1 normaler $Na_2S_2O_3$.

Nr.	KF Zusatz in gr	Ampère-Minuten	Titration		Titration		Strom-Ausbeute an aktivem O_2 in %
			sofort in ccm	Gesamt $^1/_{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$	sofort umgerechnet auf 60 Amp.-Min.	Gesamt umgerechnet auf 60 Amp.-Min.	
3	0,27	61,42	10,85	19,80	10,60	19,79	5,31
2	1,45	61,87	53,40	77,25	51,79	74,92	20,10
1	2,77	63,95	55,90	89,05	52,45	83,55	22,42
4	4,36	60,76	73,85	94,60	72,88	93,42	25,07
5	5,81	61,22	74,30	97,60	72,82	95,07	25,51
6	7,20	61,72	70,65	90,20	68,68	87,69	23,53

Schluss: Der Kaliumfluoridzusatz wirkt mit zunehmender Menge immer günstiger, bis seine Konzentration 4fach normal geworden ist, oder also je 2 Aequivalent KF auf 1 Mol. K_2HPO_4 beträgt. Eine weitere Steigerung ist schädlich.

---

[1] Titansulfat kann in diesem Falle wegen der Anwesenheit von Kaliumfluorid nicht als Reagens auf Wasserstoffperoxyd benützt werden!

b) **Einfluss des Kaliumchromatzusatzes.**

Elektrolyt: 25 ccm 2fach molar K_2HPO_4 mit je 5,81 gr KF = 4 normal.

Nr.	KF in gr	K_2CrO_4 in gr	Titration		Titration umgerechnet auf 60 Amp.-Min.		Strom-Ausbeute an aktivem O_2
			sofort	Gesamt	sofort	Gesamt	
8	5,84	—	63,40	83,65	62,00	81,80	21,95
9	5,82	0.0064	54,45	77,55	53,42	76,08	20,89
10	5,80	0,0073	66,25	88,65	64,04	85,09	22,99
13	5,81	0,0097	67,85	84,10	66,01	81,82	21,95
11	5,79	0,0104	63,55	81,60	63,66	81,74	21,93
12	5,80	0,0116	65,05	81,90	63,55	80,01	24,47
7	5,81	0,0164	71,35	92,60	68,35	88,71	23,80

Schluss: Die Wirkung des Kaliumchromates wird schon erreicht mit 0,007 gr und bei weiterer Erhöhung nicht gesteigert. Der von mir allgemein angewandte Zusatz von 0,008 gr ist genügend.

c) **Einfluss der Stromdichte.**

Elektrolyt: 25 ccm 2fach molar K_2HPO_4.

Bei den Versuchen Nr. 24, 19, 25, 28 diente das Platin-U-Rohr als Kathode, der Tiegel als Anode.

Bei den Versuchen Nr. 23, 27, 26, 21 wurde das Platin-U-Rohr als Anode benützt, der Platintiegel als Kathode.

1. Versuchsreihe (Stromdichte).

Nr.	K_2CrO_4	Amp.-Minut.	Strom-dichte A/cm^2	Titration		Titration umgerechnet auf 60 Amp.-Min.		Strom-Ausbeute an aktivem O_2 in %
				sofort	Gesamt	sofort	Gesamt	
24	0,0081	60,45	0.010	97,05	126,85	96,33	125,90	33,78
19	0,0080	61,31	0,015	87,55	119.75	85,68	117,19	31,45
25	0,0085	59,60	0.030	84.55	114.40	85,12	112,14	30,08
28	0,0086	59.90	0,060	83.60	110,45	83,74	110.78	29,73
23	0,0084	60,30	0,130	73.10	99,45	73.74	98,96	26,55
27	0,0084	59.60	0,260	61,65	87,95	62,06	88,54	23,75
26	0,0085	59,75	0,530	41,60	63,60	41,77	63,86	17,13
21	0,0083	60.00	1,06	17,45	30,65	17,45	30,65	8,22

Schluss: Bei Vergleichung der Resultate dieser Versuchsreihe ergibt sich mit aller Deutlichkeit, dass bei *zunehmender*

Stromdichte die Ausbeute an aktivem Sauerstoff *abnimmt.* Man sollte eigentlich das Gegenteil erwarten.

2. Versuchsreihe (Stromdichte).

Nr.	$K_2C_2O_4$	Amp.-Min.	Stromdichte A/cm²	Titration		Titration umgerechnet auf 60 A.-Min.		Strom-Ausbeute an aktivem O_2 in %
				sofort	Gesamt	sofort	Gesamt	
30	0,0086	57,52	0,052	67,80	94,30	67,07	98,42	26,41
32	0,0081	56,11	0,105	43,60	66,05	46,55	70,55	18,93
31	0,0082	58,79	0,210	29,45	49,45	30,06	50,01	13,42

Bei der zweiten Versuchsserie Nr. 30, 32, 31 benützte ich zwei Platin-U-Röhrchen als Elektroden. Diese drei Versuche sind miteinander vergleichbar, nicht aber mit den Versuchen Nr. 19, 21, 23—28, bei welchen Tiegel und U-Rohr als Elektroden dienten. Aber auch diese zweite Reihe zeigt deutlich, dass bei abnehmender Stromdichte die Ausbeute zunimmt!

d) **Einfluss der Temperatur.**

Elektrolyt: 25 ccm 2fach molar K_2HPO_4 mit je 5,81 gr. KF. Stromstärke: 1 Ampère. Stromdichte: 0,03 Ampère/cm².

Nr.	$K_2C_2O_4$	Amp.-Min.	Temperatur	Titration		Titration umgerechnet auf 60 A.-Min.		Strom-Ausbeute in %
				sofort	Gesamt	sofort	Gesamt	
44	0,0082	61,39	+ 25°	16,30	43,60	15,93	40,54	10,88
48	0,0080	61,02	+ 20°	18,50	44,35	18,19	43,61	11,70
49	0,0081	60,77	+ 15°	37,05	69,25	36,58	68,37	18,34
47	0,0081	60,32	+ 10°	36,80	69,25	36,61	68,10	18,27
45	0,0083	60,32	+ 5°	55,10	84,45	54,81	83,79	22,53
46	0,0085	60,82	0°	54,90	54,16	79,25	78,16	20,98

Schluss: Bei abnehmender Temperatur nimmt die Ausbeute zu, bezw. sie erreicht bei 5° ein Maximum.

e) **Reproduzierbarkeit der Versuche.**

Ich möchte noch anführen, dass ich bei Wiederholung eines Versuches annähernd gleiche Resultate erhielt, welches durch die zwei folgenden Elektrolysen bestätigt wird.

Versuch 42 ist Wiederholung von Nr. 40 unter gleichen Bedingungen:

Elektrolyt: 25 ccm 2fach molar K_2HPO_4.

Stromstärke: 1 Ampère. Stromdichte: 0,03 Ampère cm^2.

Nr.	KF	$K_2C_2O_4$	Temperatur	Amp.-Min.	Titration		Titration umgerechnet auf 60 A.-Min.	
					sofort	Gesamt	sofort	Gesamt
40	3,63	0,0101	+ 5°	74,89	92,75	133,95	74,31	107,33
42	3,62	0,0101	+ 5°	74,27	92,80	134,80	74,97	108,90

f) **Versuchsreihe mit Ammoniumphosphaten.**

Zur Elektrolyse benützte ich einfach molare Lösungen der drei Salze:

$NH_4H_2PO_4$; $(NH_4)_2HPO_4$ und $(NH_4)_3PO_4$

und zwar mit Zusatz von NH_4F und $(NH_4)_2CrO_4$ bezw. KF und K_2CrO_4.

Die Lösungen stellte ich mir her wie folgt:

Lösung I: $(NH_4)H_2PO_4$: 11,3 gr $NH_4H_2PO_4$ in 100 ccm H_2O.

„ II: $(NH_4)_2HPO_4$: 11,3 gr $NH_4H_2PO_4$ + 1,7 gr NH_3 in 100 ccm H_2O.

„ III: $(NH_4)_3PO_4$: 11,3 gr $NH_4H_2PO_4$ + 3,4 gr NH_3 in 100 ccm H_2O.

Zum Vergleiche stellte ich auch Versuche an mit den entsprechenden Kaliumphosphaten von gleicher Konzentration:

Lösung IV: KH_2PO_4 : 13,6 gr KH_2PO_4 in 100 ccm H_2O.

„ V: K_2HPO_4 : 13,6 gr KH_2PO_4 + 5,6 gr KOH in 100 ccm H_2O.

1. Ammoniumphosphate mit NH_4F und $(NH_4)_2CrO_4$.

Temp. + 5°; Stromstärke: 1 Ampère;
Stromdichte = 0,03 Ampère/qcm.

Nr.	25 ccm von Lösung:	NH_4F	$(NH_4)_2CrO_4$	Amp.-Minut.	Titration umger. 60 Amp.		Strom-Ausbeute in %
					sofort	Gesamt	
57	I. $NH_4H_2PO_4$	1,06	0,0086	60,00	3,35	6,05	—
56	II. $(NH_4)_2HPO_4$	1,07	0,0086	61,02	29,45	49,36	13,24
58	III. $(NH_4)_3PO_4$	1,07	0,0082	60,56	15,40	48,80	13,09

2. Ammoniumphosphate mit KF und K_2CrO_4.

		KF	K_2CrO_4				
53	I. $NH_4H_2PO_4$	1,45	0,0080	59,05	6,14	11,59	—
54	II. $(NH_4)_2HPO_4$	1,47	0,0082	60.00	39,05	70,70	18,12
55	III $(NH_4)_3PO_4$	1,47	0,0080	60,92	21,82	47,33	12,70

3. Zum Vergleich Kaliumphosphate mit KF und K_2CrO_4.

Nr.	25 ccm von Lösung:	KF	K_2CrO_4	Amp.-Minut.	Titration umger. 60 Amp. sofort	Titration umger. 60 Amp. Gesamt	Strom-Ausbeute in %
51	IV. KH_2PO_4	1,45	0,0081	66,08	7,27	12,10	—
52	V. K_2HPO_4	1,45	0,0082	57,38	15,58	23,69	6,35

Schluss: Bei diesen verdünnten Lösungen sind die Ammoniumsalze noch besser als die Kaliumsalze zur Bildung von Perphosphaten und Monoperphosphaten geeignet: die besten Resultate ergibt eine Mischung von Ammoniumion und Kaliumion.

g) **Einfluss der Konzentration und der Alkalinität des Elektrolyten.**

a) Versuche mit Kaliumphosphat.

Die besten Ausbeuten werden erhalten, wenn man zu den Elektrolysen Lösungen von geringer Alkalinität und möglichst hoher Konzentration anwendet. Ich bereitete mir solche auf folgendem Wege:

Lösung I: 16,8 gr (3 Mol.) KOH
40,8 gr (3 Mol.) KH_2PO_4 } 100 ccm H_2O.

Lösung II: 13,6 gr (1 Mol.) KH_2PO_4 in 100 ccm H_2O.

Von Lösung I 15 ccm
" " II 10 ccm
H_2O 2,5 ccm } davon 25 ccm zur Elektrolyse Nr. 66. Lösung beinahe neutral.

Von Lösung I 20 ccm
" " II 5 ccm
H_2O 7,5 ccm } davon 25 ccm zur Elektrolyse Nr. 67. Lösung schwach alkalisch.

Nr.	KF	K_2CrO_4	Stromd. (Anode) A./qcm	Temp.	Amp.-Minut.	Titration umgerechnet per 60 Ampère sofort	Titration umgerechnet per 60 Ampère Gesamt	Strom-Ausbeute
66	2,92	0,0080	0,03	+ 5 °	59,76	112,15	203,75	54,67
67	2,91	0,0080	0,03	+ 5 °	60,06	101,60	191,13	51,33

Durch längeres Elektrolysieren, bei Anwendung von 2, 3, 4 Ampèrestunden, konnte die Stoffausbeute wesentlich erhöht werden: Vergl. Versuche 90—93 unter sonst gleichen Bedingungen wie bei Nr. 66.

Nr.	KF	K_2CrO_4	Ampère-Stunden	Stromd. Amp./qcm	Titration umgerechnet 60 Ampère sofort	Gesamt
90	2,9	0,0080	1	0,03	119,50	205,50
91	2,9	0,0080	2	0,03	237,50	335,00
92	2,9	0,0080	3	0,03	300,00	379,50
93	2,9	0,0080	4	0,03	319,00	400,60

β) Versuche mit Ammoniumphosphat.

Folgende Lösungen wurden hergestellt und elektrolysiert:

22,61 gr (2 Mol.) $(NH_4)H_2PO_4$
3,4 gr (2 Mol.) NH_3 } in 100 ccm H_2O (I)

33,91 gr (3 Mol.) $(NH_4)H_2PO_4$
5,10 gr (3 Mol.) NH_3 } in 100 ccm H_2O (II)

11,3 gr (1 Mol.) $(NH_4)H_2PO_4$ in 100 ccm H_2O (III)

11,3 gr (1 Mol.) $(NH_4)H_2PO_4$
43,0 gr (2 Mol.) NH_3 } in 100 ccm H_2O (IV)

Von Lösung I 25 ccm zur Elektr. Vers. Nr. 59 und 71

Von Lösung II 20 ccm
„ „ III 5 „
H_2O 7,5 „ } 25 ccm zur Elektr. Vers. Nr. 68.

Von Lösung II 15 ccm
„ „ III 10 „
H_2O 2,5 „ } 25 ccm. zur Elektr. Vers. Nr. 69.

Von Lösung II 20 ccm
„ „ IV 5 „
H_2O 7,5 „ } 25 ccm zur Elektr. Vers. Nr. 70.

Von Lösung II 15 ccm
„ „ IV 10 „
H_2O 2,5 „ } 25 ccm zur Elektr. Vers. Nr. 73.

Nr.	KF	K_2CrO_4	Stromd.	Temp.	Amp.-Minut.	Titration umgerechnet auf 60 Amp.-Minuten sofort	Titration umgerechnet auf 60 Amp.-Minuten Gesamt	Strom-Ausbeute
71	5,80	0,0083	0,03	+ 5 °	59,30	57,47	115,24	30,91
59	5,80	0,0080	0,03	+ 5 °	61,10	70,64	138,66	37,20
68	5,80	0,0083	0,03	+ 5 °	60,06	55,79	103,05	27,64
69	5,80	0,0081	0,03	+ 5 °	59,00	53,80	106,90	28,68
70	5,80	0,0084	0,03	+ 5 °	60,12	66,48	135,10	36,25
73	5,80	0,0083	0,03	+ 5 °	58,24	64,04	124,09	33,30

Schluss: Demnach lassen sich die Ausbeuten mit den Ammoniumsalzen doch nicht zu der Höhe steigern, wie bei den Kaliumsalzen; es dürfte dies damit zusammenhängen, dass die günstigste Alkalinität infolge der Flüchtigkeit des Ammoniaks nicht aufrecht erhalten bleibt.

5. Versuche über das Ausbeuteverhältnis und die Beständigkeit der beiden Komponenten.

Das Problem der Perphosphate ist insofern verwickelter als die elektrolytische Darstellung der *Persulfate*, als die Salze der Phosphormonopersäure und der Perphosphorsäure *nebeneinander* entstehen. Nun aber sind die Salze der Perphosphorsäure ziemlich beständig, die der Monopersäure dagegen sehr unbeständig. Durch diesen Umstand lässt sich das Verhältnis der beiden folgendermassen bestimmen:

Nach der Elektrolyse wird wie gewöhnlich auf 50 ccm verdünnt und eine erste Probe von 10 ccm titriert, und dabei sowohl die sofortige Jodausscheidung als auch der Gesamtwert bestimmt. Eine zweite Probe vom gleichen Versuche wird erst nach 24 Stunden angesäuert, mit Kaliumjodidlösung versetzt und titriert, eine dritte Probe nach zweimal 24 Stunden etc. So ergibt sich eine Reihe von Zahlen, die für das Salz der Perphosphorsäure konstant bleiben muss.

Ansatz: 25 ccm 2 molar K_2HPO_4 5,8 gr KF; 0,0082 gr K_2CrO_4.
Stromstärke: $^1/_2$ Amp.; anod. Stromd. 0,015A/cm².

Die Zahlen sind cm³ $^1/_{10}$ n. $Na_2S_2O_3$-lösung, wie sie abgelesen werden, also nicht umgerechnet, da diese Werte ja nur

unter sich verglichen werden müssen, nicht aber mit andern Versuchen:

			am folgd. Tag
Probe I:	*sofort* mit KJ versetzt und mit H_2SO_4 angesäuert	19,90	5,05
Probe II:	Nach *24 Stunden* mit KJ versetzt und mit H_2SO_4 angesäuert	1,00	5,80
Probe III:	Nach *2×24 Stunden* mit KJ versetzt und mit H_2SO_4 angesäuert	1,05	6,00
Probe IV:	Nach *6×24 Stunden* mit KJ versetzt und mit H_2SO_4 angesäuert	0,80	5,50

Man sieht hieraus deutlich, wie wenig beständig die Salze der Monopersäure sind, während bei den Perphosphaten nach einer Woche noch beinahe die gleichen Werte erhalten werden wie am zweiten Tag.

Im Anschluss an diese Untersuchung prüfte ich auch die Beständigkeit der beiden Salze gegen den Einfluss der Wärme.

Die Elektrolyse wurde in ähnlicher Weise wie oben durchgeführt, nur dass an Stelle einer 2-molaren Dikaliumorthophosphatlösung eine solche von Ammoniumorthophosphat verwendet wurde. Es zeigt sich, dass die Temperatur bei der Zersetzung der Salze der Monopersäure eine wichtige Rolle spielt, während sie bei den Perphosphaten kaum in Betracht kommt. Es entweichen ständig Sauerstoffblasen aus den Monoperphosphatlösungen.

			am folgd. Tag
Probe I:	*sofort* mit KJ versetzt und mit H_2SO_4 angesäuert	15,00	14,00
Probe II:	bei *gewöhnlicher Temp.* 24 Stunden stehen lassen, dann mit KJ versetzt und mit H_2SO_4 angesäuert	2,00	13,00
Probe III:	bei *0°* 24 Stunden stehen lassen, dann mit KJ versetzt und mit H_2SO_4 angesäuert	11,80	14,30

6. Einfluss der Konzentration des zugesetzten Kaliumjodids auf den Verlauf der Titration.

Wie ich oben schon erwähnte, diente mir bei meinen Titrationen eine 10prozentige Kaliumjodidlösung, von der ich jeweils 20 cm^3 zusetzte. Es war demnach die methodische Frage zu entscheiden, ob sich, und wie sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit den beiden Persäuren ändert bei verschiedener Konzentration des angewandten Kaliumjodids.

		sofort	*2. Tag*	*Gesamt*
Versuch I:	Nach der Elektrolyse mit *10 % KJ-lösung* titriert . .	10,15	4,40	14,55
Versuch II:	Nach der Elektrolyse mit *20 % KJ-lösung* titriert . .	14,30	0,60	14,90

Verwendet man demnach eine zu konzentrierte Lösung, so reagiert das Perphosphat zu rasch und täuscht einen nicht vorhandenen hohen Gehalt an Salzen der Phosphormonopersäure vor.

Es lag nun die Vermutung sehr nahe, dass schon die 10 %ige Lösung zu stark sei, und dass die wahren Gehalte an H_3PO_5 niedriger, an $H_4P_2O_8$ höher liegen. Deshalb wurde in den folgenden vier Versuchen mit stärkerer Verdünnung gearbeitet:

		sofort	*2. Tag*
Versuch I:	*Wie gewöhnlich titriert* mit den üblichen Zusätzen	18,20	6,60
Versuch II:	Mit *100 ccm H_2O* verdünnt, dann titriert	17,10	7,10
Versuch III:	Mit *200 ccm H_2O* verdünnt, dann titriert	16,60	7,05
Versuch IV:	Mit *300 ccm H_2O* verdünnt, dann titriert	15,30	6,55

Es geht daraus hervor, dass schon mit der 10 %igen Lösung fast richtige Werte erhalten werden.

7. Einfluss des Natriumions.

Versuche mit Natriumphosphaten waren ohne grossen Erfolg, und zwar wohl hauptsächlich deshalb, weil sowohl Natriumphosphat als auch Natriumfluorid in Wasser schwer löslich

sind. Es war mir nur möglich eine $^1/_2$-molare Lösung herzustellen, und auch in diesem Falle schied sich, sobald Natriumfluorid zugesetzt und auf 5° abgekühlt wurde, festes Salz am Boden des Tiegels aus, was den Widerstand unheilvoll erhöhte, so dass die Stromstärke dadurch bis beinahe auf 0 herabgesetzt wurde. Es ist wohl anzunehmen, dass auch an sich das Natriumion der Bildung der Persäure nicht günstig ist.

Ebensowenig scheint es ohne metallisches Kation möglich, eine haltbare Perverbindung zu gewinnen.

Ich habe Phosphorsäure und Pyrophosphorsäure mit einem Zusatz von Fluorsäure elektrolysiert, erhielt aber in beiden Fällen keine Jodabscheidung.

Bei den Versuchen von *Haber* lagen offenbar Verhältnisse vor, welche die Oxydation sehr erleichterten.

---

8. Versuche mit Kaliumpyrophosphat.

Angesichts der Formel der Perphosphorsäure, $H_4P_2O_8$, wie sie J. *Schmidlin* annimmt, sollte es möglich sein, aus Pyrophosphaten durch direkte Oxydation Perphosphate zu bereiten nach:

$$K_4P_2O_7 + O = K_4P_2O_8.$$

α) Darstellung des Kaliumpyrophosphates.

Monokaliumphosphat (KH_2PO_4) wird mit der entsprechenden Menge von Kaliumhydroxyd versetzt zur Bildung von K_2HPO_4, dann zur Trockne eingedampft, und bei 300° geglüht. Dabei verwandelt sich Dikaliumorthophosphat in Kaliumpyrophosphat. Mit Silbernitrat entstand ein weisser Niederschlag.

β) Bestimmung des Phosphatgehaltes.

Von dem so dargestellten Salz wurden 66 gr in 200 ccm Wasser gelöst (1 Mol. im Liter). 5 ccm dieser Lösung wurden zur Analyse mit Salpetersäure angesäuert und gekocht zur Umwandlung in Orthophosphorsäure und dann gefällt.

Der Gehalt an $Mg_2P_2O_7$ in 5 ccm = 1,1136 gr Ber.
„ „ „ „ „ „ = 1,1059 „ Gef.

Daraus berechnet sich der Gehalt der Lösung zu 328,09 gr $K_4P_2O_7$ (statt 330,48 gr) im Liter.

γ) Elektrolytische Oxydation.

Zur Elektrolyse benützte ich 25 ccm dieser Lösung von $K_4P_2O_7$
Anodische Stromd.: 0,03. Stromstärke: 1 Amp.

	Dauer der Elektrolyse	Titration umgerechnet auf 60 Amp.-Minuten	
		sofort	gesamt
Versuch I	78 Minuten	25,00	57,00
„ II	156 „	26,75	60,50
„ III	234 „	27,00	61,00
„ IV mit $^1/_2$-molarer Lösung	78 „	18,50	30,00

Diese Resultate stehen freilich hinter denjenigen bei Anwendung von Orthophosphaten weit zurück; aber sie beweisen doch, dass sich echtes Pyrophosphat zu Perphosphat oxydieren lässt.

9. Theoretisches.

Schliesslich möge hier noch etwas über die theoretischen Vorstellungen erwähnt werden, die mit der Bildung der Ueberphosphorsäure im Zusammenhang stehen.

Die Bildung von Ueberschwefelsäure wird oft als Beispiel einer typischen elektrochemischen Reaktion angeführt. An der Anode sollen die dort entladenen Anionen des Kaliumbisulfates zusammentreten und direkt zusammengeschweisst werden:

$$KSO_4' + KSO_4' = KSO_4 — O_4SK.$$

Genau in derselben Weise wird gewöhnlich die Kolbe'sche Bildung des Aethans bei der Elektrolyse der Alkaliacetate geschildert; auf engem Raume werden die Jonen der Essigsäure entladen, dadurch entsteht die Möglichkeit der Synthese des Aethans unter Bildung von CO_2:

$$\begin{array}{llll} CH_3COO' & CH_3 & CO_2 & \\ & | & + & \\ CH_3COO' & CH_3 & CO_2 & \end{array}$$

Derartige Vorstellungen wären berechtigt, wenn Peroxyde und Persäuren ausschliesslich auf elektrochemischem Wege entständen. Der Ausgangspunkt der ganzen vorliegenden Untersuchung ist aber die Ueberzeugung, dass die Persäurebildung, wie viele andere damit zusammengehörende Oxydationen, keine spezifisch elektrochemische Reaktion ist. Bisher wurde dieser Beweis mehrfach in dem Sinne geführt, dass eine bekannte elektrochemische Reaktion rein chemisch reproduziert wurde (vergleiche Harnstoffbildung[1]; Kolbe'sche Synthese, Dissertation Eduard *Krummenacher* (noch nicht erschienen). Hier liegt die Sache umgekehrt, indem die rein chemisch durchführbare Peroxydation der Phosphorsäure entgegen der ausdrücklichen Feststellung des Entdeckers auch elektrochemisch gelang.

Sobald wir den Satz aufstellen, dass chemische und elektrochemische Peroxydation wesensgleich sind, so fällt der Zwang dahin, mit Jonen zu arbeiten: das gemeinsame Oxydationsmittel ist dann einfach der atomare Sauerstoff.

Den Molekülen des Kaliumbisulfates wird direkt unter Verkuppelung zweier derselben Wasserstoff entrissen:

$$\begin{matrix} KHSO_4 \\ KHSO_4 \end{matrix} + O = H_2O + K_2S_2O_8$$

Die Essigsäure wird zu Acetylperoxyd oxydiert, dass dann seinerseits zerfällt in Aethan und Kohlendioxyd:

$$\begin{matrix} CH_3COOH \\ CH_3COOH \end{matrix} + O = H_2O + \begin{matrix} CH_3COO \\ | \\ CH_3COO \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + \begin{matrix} CO_2 \\ \\ CO_2 \end{matrix}$$

Diese neue Anschauung hat den Vorzug, dass sie die Anodenvorgänge nicht in geheimnisvolles Dunkel hüllt, sondern alles auf die bekannten, im Reagensglas nachzuahmenden Reaktionen zurückführt. Sie lässt die Bildung der Persäure durch elektrolytische Oxydation oder mit Hilfe des ausgezeichneten Oxydationsmittels Wasserstoffperoxyd als vollkommen vergleichbar erscheinen. Sie lässt endlich voraussehen, dass Persäuren auch durch andere kräftig wirkende Oxydationsmittel entstehen können. (Fluor.)

Bei der Oxydation der Perphosphate wurden auch Versuche mit Monokaliumphosphat angestellt; doch hat sich gezeigt, dass Dikaliumorthophosphat bessere Ausbeuten liefert. Zieht man die Formel der entstehenden Verbindung in Betracht, so ist dies auch ganz verständlich an Hand folgender Ueberlegung:

---

[1] Fr. *Fichter*, H. *Steiger*, T. *Stanisch*.

Das Dikaliumphosphat wird in zwei Stufen oxydiert, einerseits zum Tetrakaliumsalz der Perphosphorsäure:

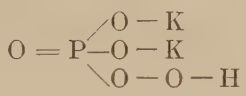
$$\begin{matrix} K_2HPO_4 \\ K_2HPO_4 \end{matrix} + O = K_4P_2O_8 + H_2O$$

und andererseits, mit doppelt soviel Sauerstoff, zum Dikaliumsalz der Phosphormonopersäure:

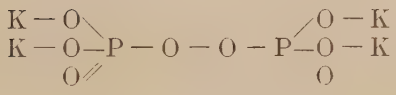
$$K_2HPO_4 + O = K_2HPO_5.$$

Die Konstitutionsformeln der beiden Salze sind, wenn wir uns der von *v. Bayer* entwickelten Vorstellungen über die Struktur der Perschwefelsäure und der Sulfomonopersäure bedienen:

a) **Phosphormonopersaures Salz:**



b) **Perphosphate:**



II.

Ueber elektrolytische Oxydation des Dimethylanilins.

1. Das Problem.

Walter *Löb*[1] erwähnt, dass Dimethylanilin bei elektrolytischer Oxydation in schwefelsaurer Lösung an Platinanoden grösstenteils unverändert bleibe, während bei Gegenwart einer geringen Menge Chromsäure Tetramethylbenzidin entstehe. Er schreibt die oxydierende Wirkung der *Chromsäure* zu, die vom elektrischen Strom stetig regeneriert werde. Eine Neubearbeitung dieser Reaktion erschien um so aussichtsreicher, als von der Base Dimethylanilin durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure viel konzentriertere Lösungen hergestellt werden können, als von Phenolen oder gar von Kohlenwasserstoffen, wodurch die Möglichkeit der Isolierung von Anfangs- und Zwischenstadien der Oxydation sehr erleichtert wird.

2. Oxydation von Dimethylanilin an Bleisuperoxydanoden.

Für die ersten Versuche benützte ich zur Elektrolyse folgenden Apparat:

In einem Glaszylinder von zirka 10 cm Höhe und 10 cm Durchmesser ragen zwei Bleielektroden. Die Anode besteht

[1] Zeitschrift für Elektrochemie 7. 603 (1901).

aus einem zylinderförmigen Bleiblech (Oberfläche 133,2 cm^2), das mit Löchern versehen ist, um die Zirkulation der Flüssigkeit zu ermöglichen. Als Kathode taucht ein Bleikolben in die Mitte des Zylinders. Bei späteren Versuchen wurde das Glasgefäss mit Vorteil durch ein solches aus Blei ersetzt, das zugleich als Anode diente, mit einer benetzten Oberfläche von 212,66 cm^2, während die Kathode aus einer Bleischlange bestand, so dass der Elektrolyt fortwährend gekühlt werden konnte.

In der Absicht, die Bildung von Tetramethylbenzidin herbeizuführen, wurde nach der Gleichung:

$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_5 + C_6H_5N(CH_3)_2 + O + 2\,Farad$$
$$= (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 - C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + H_2O$$

gearbeitet, und bei möglichst niedriger Stromdichte (0,0075 Ampère/cm^2 mit der gelochten Elektrode, 0,0088 Ampère/cm^2 im Bleigefäss) an der Anode oxydiert.

12,1 gr ($^1/_{10}$ Mol.) Dimethylanilin werden in 200 ccm normaler Schwefelsäure aufgelöst und während 5 Std. 20 Min. mit 1 Ampère (2 Farad) elektrolysiert.

Sobald der Strom geschlossen ist, nimmt der Elektrolyt eine dunkelbraune Farbe an, die allmählich über grün in blau umschlägt. Diese blaue Färbung rührt, wie später gezeigt wird, von der Oxydation des Tetrametyldiphenylins her. Bei längerer Elektrolyse verschwindet die blaue Farbe wieder und wird durch eine dunkelgrüne ersetzt.

Für die Aufarbeitung des Elektrolyten sind folgende Wege eingeschlagen worden:

a) Die elektrolysierte Lösung wird direkt mit Ammoniak alkalisch gemacht, wobei ein dunkelgrauer Niederschlag ausfällt, der mit unverändertem Dimethylanilin vermischt ist. Beim Abfiltrieren bleibt eine schmutzige, dunkelbraune, ölige Masse zurück. Das Dimethylanilin wird nun mit Wasserdampf abgetrieben und der braunschwarze Rückstand, der meistens an der Wandung des Kolbens festhaftet, mit Salzsäure gelöst und mit Ammoniak wieder gefällt. Durch Umkristallisieren aus Alkohol, oder besser aus Amylalkohol, erhält man das stets etwas rötlich gefärbte Tetramethylbenzidin vom Schmelzpunkt 196°.

Man kann schon beim Fällen mit Ammoniak ein reineres Produkt erhalten, wenn die salzsaure Lösung mit etwas von Calciumphosphat befreiter Tierkohle gekocht wird, was eine wesentliche Aufhellung der Farbe herbeiführt.

b) Nach der Elektrolyse wird Schwefeldioxyd eingeleitet; dadurch schlägt die Farbe in hellbraun um, indem die stark gefärbten höheren Oxydationsprodukte reduziert werden, während das Tetramethylbenzidin unverändert bleibt. Man kocht, um das überschüssige Schwefeldioxyd zu verjagen und fällt mit Ammoniak. Der so erhaltene Niederschlag ist leicht filtrierbar; er wird mit Alkohol extrahiert, eventuell mit Tierkohle gereinigt, und schliesslich aus Amylalkohol umkristallisiert.

Die *Analyse* des elektrolytisch dargestellten Tetramethylbenzidins ergab:

I. 0,1086 gr Substanz gaben 0,3186 gr CO_2 und 0,0829 gr H_2O.

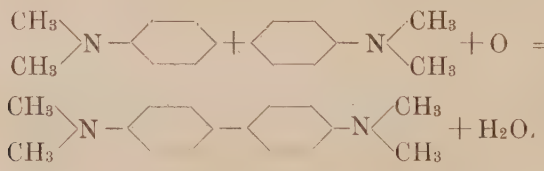
II. 0,2134 gr Substanz gaben: 21,2 cm^2 N_2 bei 16° und 742 mm.

$C_{16}H_{20}N_2$ Berechnet: C = 79,94 %; H = 8,39 %; N = 11,67 %

Gefunden: C = 80,01 %; H = 8,54 %; N = 11,45 %.

Das Tetramethylbenzidin gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid oder mit Kaliumbichromat eine intensive grüne Färbung, wodurch es leicht von ähnlichen Basen unterschieden werden kann. R. *Willstätter*[1] und seine Mitarbeiter haben die intensiv gefärbten Oxydationsprodukte des Tetramethylbenzidins genau untersucht und Formeln dafür aufgestellt.

Die ersten Versuche an Bleisuperoxydanoden haben also gezeigt, dass die elektrochemische Oxydation des Dimethylanilins sehr leicht gelingt und dass sie zu denselben Produkten führt, wie die chemische Oxydation mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure, oder mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung zum Tetramethylbenzidin:



Gerade die Bleisuperoxydanode könnte aber, ähnlich wie die Chromsäure bei *Löb*, als rein chemisches, durch den Strom lediglich zu regenerierendes Oxydationsmittel aufgefasst werden. Deshalb wandte ich mich zur Prüfung anderer Anoden. Auch

[1] R. *Willstätter* und J. *Kalb*. B. **37**. 3765.
R. *Willstätter* und J. *Piccard*. B. **41**. 3245.

die mit Bleisuperoxydanoden erzielten, schlechten Ausbeuten an isolierbaren und kristallisierbaren Oxydationsprodukten liessen die Wahl vorteilhafter arbeitender Anoden geraten erscheinen.

---

3. Oxydation von Dimethylanilin an Platinanoden.

In einem als Anode dienenden Platintiegel löste ich 7,2 gr ($^3/_{50}$ Mol.) Dimethylanilin in 40 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure. In den Elektrolyten tauchte ich ein U-förmiges Bleirohr als Kathode, durch welches Kühlwasser geleitet wurde. Ein Glasstab wirkte als Rührer.

Stromstärke: 1 Amp. Anod. Stromdichte = 0,3 Amp./cm^2.
Strommenge: 2 Farad auf 1 Mol. Dimethylanilin.

Nachdem die Elektrolyse kurze Zeit im Gange war, nahm die Stromstärke bedeutend ab und sank nach ungefähr $^1/_4$ Stunde beinahe auf Null. Bei näherer Untersuchung zeigte sich, dass die Kathode (Bleirohr) mit einer weissen Schicht überzogen war, welche die Leitfähigkeit ausserordentlich herabsetzte. Nach mechanischer Beseitigung dieses Schlammes konnte die gewünschte Stromstärke wieder eingestellt werden; aber schon nach kurzer Zeit wiederholte sich die gleiche Erscheinung. Auch der Ersatz der Bleikathode durch eine solche aus Platin brachte keine Besserung. Ich fand bald, dass der weisse Ueberzug aus Tetramethylbenzidin bestand, das durch Verarmung an Säure in der Nähe der Kathode ausfiel. Der Ueberschuss an Aequivalenten Schwefelsäure ist eben sehr gering, auf 7,2 gr Dimethylanilin sind 60 cm^3 normaler Schwefelsäure erforderlich und angewandt wurden 40 cm^3 doppeltnormale Schwefelsäure. Durch Hinzugabe einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure konnte der Uebelstand behoben werden.

Zur Aufarbeitung wurde der Elektrolyt mit Schwefeldioxyd reduziert und mit Ammoniak gefällt, wobei sich das Tetramethylbenzidin in Form einer dunkelgrauen Masse ausschied. Das Gewicht des so erhaltenen Rohtetramethylbenzidins betrug 3,1 gr oder 43 % der Theorie. Durch Umkristallisieren aus Amylalkohol erhielt ich das Produkt rein vom Sm. 196°.

Auffallend war das Verhalten des Filtrates vom Tetramethylbenzidinniederschlag: die anfangs farblose Lösung wird nach kurzer Zeit dunkelbraun und schliesslich schwarz. Dies

führte mich zur Vermutung, dass sich durch die elektrolytische Oxydation ein phenolartiger oder brenzkatechinartiger Körper gebildet habe, der an der Luft zu dunkel gefärbten Produkten oxydiert würde. Ich versuchte nun diese Verbindung zu isolieren. Nachdem der Elektrolyt mit Schwefeldioxyd reduziert und mit Ammoniak das Tetramethylbenzidin entfernt war, wurde das Filtrat zur Beseitigung der vorhandenen Schwefelsäure mit Bariumhydroxydlösung versetzt. Etwas überschüssiges Bariumhydroxyd wurde durch Einleiten von Kohlendioxyd beseitigt und der gesamte Niederschlag abfiltriert. Aber die erhaltene dunkelgelbe Lösung oxydiert sich auf dem Wasserbade zu einer schwarzen, klebrigen Masse, welche sich in verdünnten Säuren mit blauer Farbe löst und mit Ammoniak wieder gefällt werden kann.

Um die schädliche Wirkung des Luftsauerstoffs auf die neutrale Lösung möglichst auszuschliessen, wurde der Elektrolyt nach der Reduktion mit Schwefeldioxyd direkt mit Bariumhydroxyd gefällt, wodurch sowohl Tetramethylbenzidin als auch Bariumsulfat ausgeschieden und auf der Nutsche sofort abgesaugt wurden. (Das Tetramethylbenzidin lässt sich aus dem gemischten Niederschlag mit warmer Salzsäure ausziehen.) Das Filtrat wurde nun rasch im Vacuum in einer verdünnten Kohlendioxydatmosphäre konzentriert. Zuerst geht Wasser und Dimethylanilin über, und schliesslich bleibt ein dunkelbraunes, zähflüssiges Oel zurück (2,6 gr), das zur Reinigung im Vacuum destilliert wurde. Bei 195° und 11 mm Druck konnte ein hellgelbes Oel erhalten werden, das in der Vorlage sofort kristallinisch erstarrte. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol zeigten die weissen Nadeln einen Schmelzpunkt von 57°.

Die Analyse ergab:

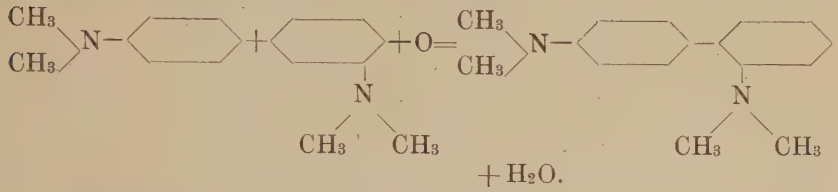
I. 0,1915 gr Substanz gaben: 0.5607 gr CO_2 und: 0,1390 gr H_2O.
II. 0,2137 gr Substanz gaben: 22,1 cm^3 N_2 bei 20° und 745 mm

$C_{16}H_{20}N_2$. Berechnet: C = 79,94 %; H = 8,39 %; N = 11,67 %.
Gefunden: C = 79,85 %; H = 8,12 %; N = 11,81 %.

Es handelt sich also um ein Isomeres des Tetramethylbenzidins; auf Grund der in der Literatur beschriebenen Körper ist das vorliegende Produkt offenbar identisch mit dem von *Reuland*[1] durch Methylierung von Diphenylin erhaltenen Tetramethyldiphenylin und ist durch Verkuppelung zweier Benzol-

[1] B. 22. 3016 (1889).

kerne in para- und ortho-Stellung zur Dimethylaminogruppe entstanden:



Diese Reaktion ist durchaus vergleichbar der Bildung des o—p'—Diphenols bei der elektrochem. Oxydation des Phenols.[1]

Reuland beschreibt das Tetramethyldiphenylin als monokline Kristalle aus Alkohol, vom Schmelzpunkt 51°—52°, und vom Siedepunkt 333°—345° unter 750 mm Druck; mit Chloranil gibt die Base eine blaue Färbung.

Die Differenz im Schmelzpunkt übersteigt die üblichen Unterschiede bei der Neudarstellung von derartigen Stoffen nicht: es ist auch anzunehmen, dass die Permethylierung von Diphenylin schwierig verläuft, und dass der elektrolytisch dargestellte Stoff reiner ist. Die Blaufärbung lässt sich nach meinen Erfahrungen aber viel sicherer und schöner mit Ferrichlorid hervorrufen als mit Chloranil.

Die geringsten Spuren von Tetramethyldiphenylin geben mit Ferrichloridlösung *intensiv* blaue Färbung, sowohl in schwach sauern, als in alkoholischer Lösung. Die Reaktion ist äusserst empfindlich! Dadurch erklärt sich auch die Bildung der blauen Färbung, welche während der Elektrolyse von Dimethylanilin auftritt; sie ist demnach auf ein Oxydationsprodukt des Tetramethyldiphenylins zurückzuführen.

Interessant ist das verschiedene Verhalten gegenüber Säuren von verschiedener Konzentration.

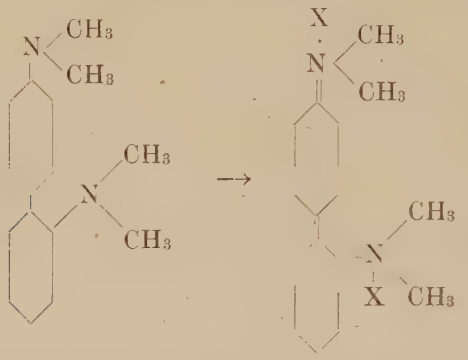
Wird Tetramethyldiphenylin, schon Spuren genügen, in *verdünnter* Salzsäure oder Schwefelsäure gelöst und mit 1–2 Tropfen Ferrichloridlösung versetzt, so entsteht, wie schon oben erwähnt, sofort eine intensiv *blaue* Färbung.

Benützt man aber *konzentrierte* Salz- oder Schwefelsäure, so beobachtet man eine *braunrote* Farbe. Ueberschichtet man dann mit Wasser, mit der Vorsicht, dass sich die beiden Flüssigkeiten nicht mischen, so schlägt in der überstehenden, verdünnten Lösung die Farbe in blau um, während in der untern konzentrierten Lösung die braunrote Farbe bleibt. Auf diese Weise kann man beide Farben übereinander erhalten!

Diese Beobachtung ist vermutlich so aufzufassen, dass in der konzentrierten Säure ein zweisäuriges rotes, in der verdünnten Säure ein einsäuriges blaues Farbstoffsalz existiert.

[1] *Fichter* und *Brunner*. Bull. Soc. chim. de France [4] **19**. 281 (1916).

Formeln für diese Körper aufzustellen ist einstweilen nicht möglich: man kann nur vermuten, dass es sich um chinoïde Oxydationsprodukte handelt, vielleicht vom Typus:



Es sei noch darauf hingewiesen, dass infolge der tiefen Farbe der Oxydationsprodukte des Tetramethylbenzidins und des Tetramethyldiphenylins die Menge der bei der Elektrolyse entstehenden Farbstoffe entgegen dem scheinbaren Aussehen der Oxydationsflüssigkeit nur gering ist. So kommt es, dass man bei der Aufarbeitung der oxydierten Lösungen anscheinend dieselben Ausbeuten erzielt, auch wenn *nicht* mit Schwefeldioxyd reduziert und entfärbt wird.

Von den gesuchten Phenolen habe ich bis jetzt nichts finden können: die Produkte sind ausschliesslich Basen.

Das aus der wässerigen Lösung isolierte Tetramethyldiphenylin ist seinerseits in Wasser völlig unlöslich. Man muss annehmen, dass es infolge einer gegenseitigen Steigerung der Wasserlöslichkeit der drei Basen Dimethylanilin, Tetramethyldiphenylin und Tetramethylbenzidin, die sich alle drei im Filtrat des mit Bariumhydroxyd erzeugten Niederschlags finden, in Lösung gehalten wird.

Die Bildung des Tetramethyldiphenylins ist nicht auf die Anwendung von Platinanoden beschränkt, es entsteht auch an Bleisuperoxydanoden.

4. Grosser Oxydationsversuch.

In der Absicht, durch Anwendung einer grösseren Menge von Dimethylanilin weitere Oxydationsprodukte isolieren zu können, stellte ich einen Versuch in folgendem Massstabe an:

363 gr (3 Mol.) Dimethylanilin[1] werden mit 2 Litern doppeltnormaler Schwefelsäure versetzt und elektrolysiert. Als Ka-

[1] Es sei mir an dieser Stelle gestattet, der Firma *Durand & Huguenin* A.-G. für die bereitwillige Ueberlassung von Dimethylanilin und Diaethylanilin den gebührenden Dank auszusprechen.

thode diente ein Bleizylinder von 35 cm Höhe und 15 cm Durchmesser. Die Kathode bestand aus einer Bleischlange, welche zugleich als Kühlung Verwendung fand.

Stromstärke: 2 Amp.

Anod. Stromdichte: 0,0026 Amp./cm².

Strommenge: 2 Farad auf 1 Mol. Dimethylanilin.

Nach beendigter Elektrolyse wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht, wobei sich das unangegriffene Dimethylanilin, das stark blau gefärbt war, ausschied. Nach der Trennung im Scheidetrichter wurde der wässerige Teil mit Aether extrahiert und nach Vertreibung des letztern mit dem Dimethylanilin zusammen im Vacuum destilliert.

Von der angewandten Menge Dimethylanilin konnten 190 gr unverändert zurückgewonnen werden.

Bei 200—210° (10 mm Druck) destillierte ein gelbes Oel über, das aber bald zu einer kristallinischen Masse erstarrte. Bei 275° wurde ein dunkelrotes Harz erhalten, das nach kurzer Zeit hart und brüchig wurde. Ausserdem blieb im Kolben ein schwarzer Rückstand, der bei 360° nicht mehr destillierte. Solche hochmolekulare Produkte sind auch bei der elektrolytischen Oxydation von Phenolen gewonnen worden: Sie zeigen starke Fluoreszenz und scheinen nicht oder nur äusserst schwierig zu kristallisieren.

In der niedrigen Fraktion war Tetramethyldiphenylin, in der höhern Tetramethylbenzidin vorhanden.

Aus der innerhalb 200—210° erhaltenen Fraktion konnten durch Umkristallisieren aus Alkohol Kristallblättchen vom Schm. 86° isoliert werden. Auch bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel wie Alkohol, Amylalkohol und Aceton wurden immer die gleichen Kristalle vom quadratischen System und vom Schm. 86° erhalten. Mit Ferrichloridlösung entstand in alkoholischer Lösung Grünfärbung, wie mit Tetramethylbenzidin, mit dem Unterschiede aber, dass beim Ansäuren mit Salzsäure die Farbe sich nicht änderte, während sie beim letztern in Gelb umschlägt. Sowohl in der Kristallform als auch in dem Schmelzpunkt zeigte dieser Körper wesentliche Unterschiede gegen Tetramethylbendizin und gegen Tetramethyldiphenylin: ersteres schmilzt bei 196° und kristallisiert rhombisch, während letzteres bei 57° schmilzt und im monosymmetrischen System kristallisiert.

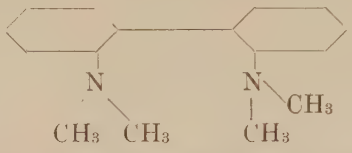
Die Analyse ergab aber die gleiche Zusammensetzung wie bei den beiden angeführten Körpern:

I. 0,1479 gr Substanz gaben: 0,4387 gr CO_2 und 0,1411 gr H_2O.

II. 0,1739 gr Substanz gaben: 17,5 cm^3 N_2 bei 19° und 739 mm.

$C_{16}H_{20}N_2$ Berechnet: C = 79,94 %; H = 8,39 %; N = 11,67 %.
Gefunden: C = 79,92 %; H = 8,52 %; N = 11,40 %.

Es ist, bei der mangelhaften Kenntnis der dem Tetramethylbenzidin isomeren Basen, schwer zu sagen, welche Struktur dem Körper zukommt. Die naheliegende Vermutung, es handle sich um Tetramethyl —1,1'— diamido-diphenyl:



scheint nicht richtig. Denn dieser von H. *Keller*[1] dargestellte Abkömmling kristallisiert in rhombischen Tafeln und schmilzt bei 73°.

5. Oxydation von Diaethylanilin.

Für diese Elektrolyse kam die gleiche Apparatur (Bleielektroden) zur Anwendung wie bei den früheren.

60 gr ($^2/_5$ Mol.) Diaethylanilin werden in 400 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure gelöst und während 26.5 Amp.-Std. ($2^1/_2$ Farad auf 1 Mol.) elektrolysiert.

Nach der Elektrolyse ist die Flüssigkeit rötlich-violett gefärbt. Zur Aufarbeitung wird der Elektrolyt mit Ammoniak alkalisch gemacht; das Tetraaethylbenzidin scheidet sich neben unverändertem Diaethylanilin in Form eines dunkelbraunen Harzes aus. Man saugt den Niederschlag ab, löst nochmals in Salzsäure auf und fällt von neuem mit Ammoniak. Das so gewonnene Produkt kann durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol rein erhalten werden, es schmilzt dann bei 87°.

Zur Reinigung kann man auch das Rohdrodukt im Vacuum destillieren, wobei das bei 210° und 10 mm Druck übergehende Oel bald zu einer kristallinischen Masse erstarrt.

Die Eigenschaften des erhaltenen Tetraethylbenzidins sind in voller Uebereinstimmung mit den Angaben von *Michler* und *Pattinson*[2].

---

[1] H. *Keller*. Diss. München 1911.
Die Bearbeitung ist noch nicht in die period. Literatur übergegangen, ausser einer kurzen kristallograph Notiz von K. *Mieleitner* C. 15. II 405.

[2] B. 14. 2166. (1881).

Eine andere isomere Base konnte ich aus der elektrolysierten Flüssigkeit nicht isolieren. Die Reaktion verläuft offenbar viel einfacher als mit *Dimethyl*-Anilin.

---

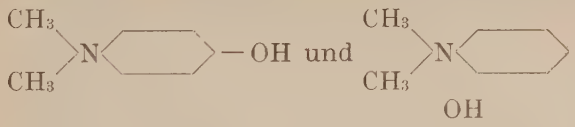
6. Weitergehende Oxydation des Dimethylanilins.

Der Gleichung:

$$2\,C_6H_5N(CH_3)_2 + O = C_{16}H_{20}N_2 + H_2O$$

nach sollte zur Darstellung von Tetramethylbenzidin und seinen Isomeren nur 1 Farad auf 1 Mol. Dimethylanilin zur Verwendung kommen. Ich hatte rein empirisch gefunden, dass mit etwa der doppelten Strommenge eine höhere Ausbeute an Tetramethylbenzidin erzielt wird, und demgemäss bei den bisherigen präparativen Versuchen verfahren.

Nun sollte aber festgestellt werden, was denn aus dem Dimethylanilin bei weiterer Oxydation wird: denn wie bei der elektrochemischen Oxydation des Phenols sind wohl die Diphenylderivate nur als Zwischenprodukte aufzufassen; die eigentlich zu erwartenden Körper waren, abgesehen von den vielen gerade beim Dimethylanilin bei der rein chemischen Oxydation bekannt gewordenen Möglichkeiten, Dimethylaminophenole, wie:



Aber sie werden ihrerseits offenbar sofort weiter abgebaut und liefern dann Kohlendioxyd, das bei Elektrolysierversuchen mit Dimethylanilin im *geschlossenen* Gefäss leicht nachgewiesen werden konnte.

Ich suchte nun den Verlauf der weiteren elektrochemischen Oxydation dadurch aufzuklären, dass ich die Kohlendioxydentwicklung in ihrer Abhängigkeit von der Strommenge mass.

Ein dickwandiges Reagensglas, mit einem seitlichen Rohransatz versehen, wird mit dem Elektrolyten gefüllt. In die Flüssigkeit tauchen zwei dicke Bleidrähte als Elektroden, die in Stopfen eingekittet sind. Das Gasableitungsrohr wird zunächst mit einem mit Kohlendioxyd behandelten Chlorcalciumrohr versehen, um die Feuchtigkeit zurückzuhalten. An das Trocknungsrohr wird der gewogene Kaliapparat angeschlossen,

der am andern Ende wiederum durch ein Chlorcalciumrohr von der Luftfeuchtigkeit geschützt ist.

Zur Elektrolyse wurden benutzt: 2,42 gr ($^1/_{50}$ Mol.) Dimethylanilin, gelöst in 20 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure.

Anod. Stromd. 0,16 A/cm^2
Stromstärke: 1 Ampère.

Das Gewicht des Kohlendioxyds wurde jeweils nach 32,16 Ampèreminuten = 1 Farad bestimmt:

Tabelle 1.

Farad	Gesamt CO_2 in gr bei entsprechendem Farad	Zuwachs an CO_2 in gr per 1 Farad
1	0,0140	0,0140
2	0,0442	0,0302
3	0,0925	0,0483
4	0,1633	0,0708
5	0,2139	0,0506[1]
6	0,3113	0,0974
7	0,3905	0,0792
8	0,4465	0,0560[1]
9	0,5336	0,0871
10	0,6005	0,0669[1]
11	0,6874	0,0869
12	0,7793	0,0919
13	0,8794	0,1000

[1] Unregelmässigkeiten.

Wie aus der Zusammenstellung der Resultate ersichtlich, ist bei 5, 8 und 10 Farad ein geringer Zuwachs an Kohlendioxyd zu konstatieren. Da aber bei diesen ersten Versuchsreihen die Elektrolyse gerade an den unregelmässigen Stellen durch Arbeitspausen unterbrochen worden war, so wurde der Apparat folgendermassen abgeändert:

An das Ableitungsrohr wurde eine Gabelung angesetzt, so dass mit Hilfe eines zweiten Kaliapparates die Elektrolyse ununterbrochen in Betrieb erhalten werden konnte. Die übrigen Versuchsbedingungen waren gleich:

Tabelle 2.

Farad	Gesamt CO_2 in gr bei entsprechendem Farad	Zuwachs an CO_2 in gr per 1 Farad
1	0,0325	0,0325
2	0,0722	0,0397
3	0,1302	0,0580
4	0,1827	0,0525
5	0,2522	0,0695
6	0,3213	0,0691
7	0,4002	0,0789
8	0,4563	0,0561[1]
9	0,5140	0,0577
10	0,5969	0,0829
11	0,6826	0,0857
12	0,7803	0,0977
13	0,8855	0,1052
14	0,9780	0,0925
15	1,0307	0,0527[1]
16	1,1164	0,0857
17	1,1988	0,0824

[1] Unregelmässigkeiten.

In Uebereinstimmung mit dem ersten Versuche zeigte sich aber auch hier, dass die Zunahme an Kohlendioxyd nicht regelmässig vor sich ging. Die Unregelmässigkeit rührt also nicht von der Unterbrechung der Elektrolyse her, sondern kann lediglich nur im Zusammenhang mit den Reaktionsprodukten stehen.

Man kann sich die Unregelmässigkeiten dadurch erklären, dass ein Oxydationsprodukt an der Kathode reduziert wird, und dass der so entstandene Körper seinerseits eine viel grössere Oxydierbarkeit aufweist, so dass nach Ansammlung einer gewissen Menge desselben die Oxydation von neuem einsetzt, obschon das Ausgangsmaterial und die ersten Oxydationsstufen sozusagen verbraucht sind.

7. Elektrolysen zur Messung der entstehenden Gase und zur Bestimmung der Stromausbeute.

In der Tat verschwinden die eben geschilderten Unregelmässigkeiten fast vollständig, sobald man den Anodenraum abschliesst.

Der Elektrolyt befand sich bei der neuen Versuchsserie in einer Tonzelle, welche luftdicht verschlossen war und in einem mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Glaszylinder stand. In den Stopfen wurden einerseits die Anode, ein Bleiblech und ein Glasrohr zum Ableiten der Gase gut eingekittet. Die Tonzelle wird aussen von einem zweiten Bleiblech umgeben, das als Kathode dient und in Schwefelsäure taucht. Das zum Auffangen der Gase dienende Sperrwasser wurde zunächst mit dem Gasgemisch gesättigt. Durch Einschalten eines Knallgascoulombmeters in den Stromkreis konnte nach der Entwicklung einer bestimmten Menge Sauerstoffs der Strom unterbrochen und das entsprechende Volumen des Elektrolysengases gemessen und analysiert werden.

Das Kohlendioxyd wurde in der Kalilaugepipette, der Sauerstoff in einer Pyrogallolpipette und das Kohlenoxyd in einer Pipette mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung bestimmt. Der noch zurückbleibende Gasrest bestand aus Stickstoff, der teils Luftstickstoff war, teils von der Zerstörung der Dimethylamidogruppe herrührte.

Ich bestimmte nun den Einfluss der Konzentration der Schwefelsäure auf den Verlauf der Oxydation:

Tabelle 3.

1,2 gr ($^1/_{100}$ Mol.) Dimethylanilin in 20 cm³ 2 *n* *Schwefelsäure* gelöst.

Stromstärke = 0,75 Ampère
Anod. Stromd. = 0,04 Amp./cm²
B = 742 mm t = 17 °.

	Coulomb O_2 ccm	CO_2 ccm	O_2 ccm	CO ccm	N_2 ccm	Strom-Ausbeute %
	240	58,0	16,0	8,8	11,2	93,3
	240	80,9	10,4	9,3	3,2	95,6
	240	86,5	10,8	10,0	3,9	95,5
	160	68,2	9,4	6,8	2,8	94,1
	160	70,4	13,0	6,7	2,7	91,8
	160	77,0	12,8	7,6	2,6	92,0
	1200	441,0	72,4	49,2	26,5	93,9
0 ° u. 760 mm	1079	396,4	65,1	45,2	23,8	93,9

Tabelle 4.

1,2 gr ($^1/_{100}$ Mol) Dimethylanilin in 20 cm³ *4 n Schwefelsäure* gelöst.

Stromstärke = 0,75 Ampère
Anod. Stromd. = 0,04 Amp./cm²
B = 747 mm t = 19 °.

Coulomb O_2 ccm	CO_2 ccm	O_2 ccm	CO ccm	N_2 ccm	Strom-Ausbeute %
240	57,0	7,4	8,7	13,9	96,9
240	87,3	2,9	10,4	3,4	98,7
240	108,1	5,4	11,7	3,1	97,7
160	79,8	5,2	8,2	2,4	96,7
160	77,7	9,1	8,2	2,2	94,3
160	89,5	9,9	9,2	2,7	93,7
1200	499,4	29,9	56,3	27,7	97,5
0 ° u. 760 mm 1076	447,6	26,8	50,4	25,4	97,5

Tabelle 5.

1,2 gr Dimethylanilin in 20 cm³ *6 n Schwefelsäure* gelöst.

Stromstärke = 0,75 Ampère
Anod. Stromd. = 0,04 Amp./cm²
B = 743 mm t = 19 °.

Coulomb O_2 ccm	CO_2 ccm	O_2 ccm	CO ccm	N_2 ccm	Strom-Ausbeute %
240	58,0	3,0	9,8	12,0	98,7
240	80,3	1,3	11,9	3,5	99,4
240	96,3	2,4	13,5	3,9	99,0
160	67,8	4,3	9,1	3,2	97,3
160	78,8	5,0	10,0	3,0	96,9
160	81,5	5,7	11,5	3,4	96,1
1200	462,7	21,7	55,8	29,0	98,1
0 ° u. 760 mm 1069	412,3	19,3	50,8	25,8	98,1

Tabelle 6.

1.2 gr ($^1/_{100}$ Mol.) Dimethylanilin in 20 cm³ *8 n Schwefelsäure* gelöst.

Stromstärke = 0,75 Ampère
Anod. Stromd. = 0,04 Amp./cm²
B = 742 t = 20°.

	Coulomb O_2 ccm	CO_2 ccm	O_2 ccm	CO ccm	N_2 ccm	Strom-Ausbeute %
	240	56,2	5,0	11,4	15,0	97,9
	240	81,6	1,4	13,3	3,8	99,4
	240	95,4	2,3	13,8	4,1	99,0
	160	69,2	2,6	9,6	3,2	98,1
	160	79,0	3,0	10,1	3,1	97,8
	160	86,1	3,8	10,2	3,7	97,3
	1200	467.5	18,1	68.4	32,9	98,4
0° u. 760 mm	1062	413,8	16,0	60,5	29,1	98,4

Tabelle 7.

1,2 gr ($^1/_{100}$ Mol.) Dimethylanilin in 20 cm³ *16 n Schwefelsäure* gelöst.

Stromstärke = 0,75 Ampère
Anod. Stromd. = 0,04 Amp./cm²
B = 743 mm t = 18°.

	Coulomb O_2 ccm	CO_2 ccm	O_2 ccm	CO ccm	N_2 ccm	Strom-Ausbeute %
	240	36,2	13.5	8,6	12,3	94,3
	240	72,3	13,5	10,8	3,9	94,3
	240	87,9	21,5	12,5	4,2	91,0
	160	68,5	19,9	9,1	3,3	87,5
	160	75,8	20,5	9,7	3,7	87,1
	160	82,4	24,5	9,8	3,7	82,1
	1200	423,1	111,4	60,5	31,1	90,7
0° u. 760 mm	1074	378,9	99,7	54,1	27,8	90,7

Es ergibt sich aus diesen Tabellen, dass die Ausnützung des anodisch entwickelten Sauerstoffs bis zu ziemlich hohen

Schwefelsäurekonzentrationen hinauf zunimmt; erst bei 16 norm. Schwefelsäure ist die Oxydationswirkung wieder gering.

Zur Gewinnung der ersten Oxydationsprodukte des Dimethylanilins ist es darum vorteilhaft, mit ziemlich verdünnter Schwefelsäure zu arbeiten; andererseits bringt dies den Nachteil mit sich, dass an der Kathode der unlösliche Niederschlag von Tetramethylbenzidin ausfällt. Die von mir angewandten Konzentrationen von normaler oder doppelt normaler Schwefelsäure werden wohl am vorteilhaftesten sein.

8. Die Ausbeute an Tetramethylbenzidin.

Um auch einige Anhaltspunkte über die Ausbeute von Tetramethylbenzidin zu erhalten, wurde folgende Elektrolysenserie angesetzt:

Als Anode diente ein Bleizylinder, als Kathode und Rührer ein rotierender Bleikolben.

Stromstärke = 1 Ampère

Anod. Stromdichte = 0,004 A/cm².

Nach Beendigung der Elektrolyse wurde mit Schwefeldioxyd reduziert, mit Ammoniak alkalisch gemacht und das unangegriffene Dimethylanilin mit Wasserdampf abgetrieben und gewogen. Das im Kolben zurückbleibende dunkle, harzige Produkt wurde in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak wieder gefällt und als Rohtetramethylbenzidin gewogen.

Es wurden erhalten bei Anwendung von:

Farad	unverändert. Dimethylanilin	Tetramethylbenzidin
1	22,5 gr	4,55 gr
1½	20,0 „	10,8 „
2	18,0 „	12,2 „
3	13,0 „	15,5 „

Die rein empirisch ermittelte, im präparativen Teil angewandte Strommenge von 2—3 Farad auf 1 Mol. Dimethylanilin gibt demnach die besten Ausbeuten.

Aus allen Gasmessungen und Ausbeutebestimmungen folgt klar, dass der Verlauf der elektrochemischen Oxydation des Dimethylanilins recht verwickelt ist. Auch war es mir nicht möglich, aus den oxydierten Lösungen andere Produkte als die beschriebenen drei isomeren Basen zu isolieren.

9. Messungen mit Platinanoden.

Auffälligerweise wirken Platinanoden viel weniger zerstörend auf Dimethylanilin ein. Von 1—10 Farad (mit Diaphragma) hatte sich keine wägbare Menge von Kohlendioxyd gebildet. Die Elektrolyse wurde deshalb über Nacht in Gang gesetzt und dann die Gewichtszunahme bestimmt, wobei von 10—28 Farad 0,0840 gr Kohlendioxyd erhalten wurden. Ausserdem war die Bildung von Formaldehyd durch den Geruch deutlich wahrnehmbar.

Wird die Elektrolyse ohne Diaphragma durchgeführt, so erhält man etwas grössere Werte, die aber nicht an diejenigen bei Anwendung von Bleielektroden reichen:

Von 1—7 Farad entsteht eine Kohlendioxydentwicklung von 0,0052 gr; von 7—26 Farad = 0,3243 gr oder total während 27 Farad = 0,3295 gr.

Durch diese Messungen wird also die empirisch gefundene Tatsache bestätigt, dass Platinanoden zur Erhaltung der ersten Stadien der Oxydation vorteilhafter sind als Bleidioxydanoden.

Zusammenstellung der Resultate.

A.

1. Entgegen den auf Grund der negativen Angaben von J. *Schmidlin* gehegten Erwartungen gelingt die Darstellung von Perphosphaten $Me_4P_2O_8$ und von Monoperphosphaten Me_2HPO_5 durch elektrolytische Oxydation unter bestimmten Voraussetzungen, nämlich Platinanoden, Gegenwart von Fluorion und Gegenwart von Chromation.
2. Bei zunehmender Stromdichte nimmt die Ausbeute an aktivem Sauerstoff ab.
3. Bei abnehmender Temperatur wird die Ausbeute erhöht, bezw. sie erreicht bei 5° ein Maximum.
4. In *verdünnten* Lösungen sind die Ammoniumsalze besser als die Kaliumsalze zur Bildung von Perphosphaten und Monoperphosphaten geeignet: die besten Resultate ergibt eine Mischung von Ammonium-ion und Kalium-ion.
5. Die Salze der Monopersäure sind bei gewöhnlicher Temperatur weit unbeständiger als die der Perphosphorsäure.
6. Pyrophosphat lässt sich ebenfalls zu Perphosphaten oxydieren.

B.

7. Dimethylanilin wird durch elektrolytische Oxydation auch ohne Zusatz von Chromsäure zu Tetramethylbenzidin oxydiert, an Bleisuperoxydanoden oder an Platinanoden.
8. Als ein weiteres Produkt konnte Tetramethyl-diphenylin isoliert werden, das durch seine Reaktion mit Ferrichlorid ausgezeichnet ist.
9. Eine neue Base von Schm. 86° und von derselben Zusammensetzung $C_{16}H_{20}N_2$ konnte ihrer Konstitution nach noch nicht charakterisiert werden.
10. Aus *Diaethyl*anilin entsteht durch elektrolytische Oxydation Tetraaethylbenzidin.
11. Der Verlauf der weiteren elektrolytischen Oxydation des Dimethylanilins wurde durch gasanalytische Messungen verfolgt.

VITA.

Ich, JAKOB MÜLLER, wurde in Stein a. Rh. (Kt. Schaffh.) am 8. Februar 1893, als Sohn des Martin Müller und seiner Ehefrau Marie geb. Graf, von Stein, geboren.

Nach Absolvierung der Primarschule und des Unt. Gymnasiums in Basel trat ich am 21. April 1908 in die obere Realschule dieser Stadt ein und erwarb mir dort am 1. Oktober 1912 das Zeugnis der Reife, auf Grund dessen ich am 28. Oktober desselben Jahres an der Universität Basel immatrikuliert wurde. Seit diesem Zeitpunkt widmete ich mich an der genannten Universität dem Studium der Chemie und war vom Januar 1917 bis zum Abschluss meiner Studien bei Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter als Assistent tätig.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren: G. v. Bunge, Fr. Fichter, A. Hagenbach, H. Kreis, H. Preiswerk, H. Rupe, C. Schmidt und H. Veillon.

Allen diesen verehrten Lehrern spreche ich meinen verbindlichsten Dank aus.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden in der anorganischen Abteilung der chemischen Anstalt der Universität Basel ausgeführt. Auch an dieser Stelle sei es mir gestattet, Hrn. Prof. Dr. Fr. Fichter für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für den mir bei der Ausführung derselben in hohem Masse gewährten Beistand meine aufrichtige Dankbarkeit zu bezeugen.